

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-294459

(P2000-294459A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-95138

(22) 出願日

平成11年 4 月 1 日 (1999. 4. 1)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 清水 達彦

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

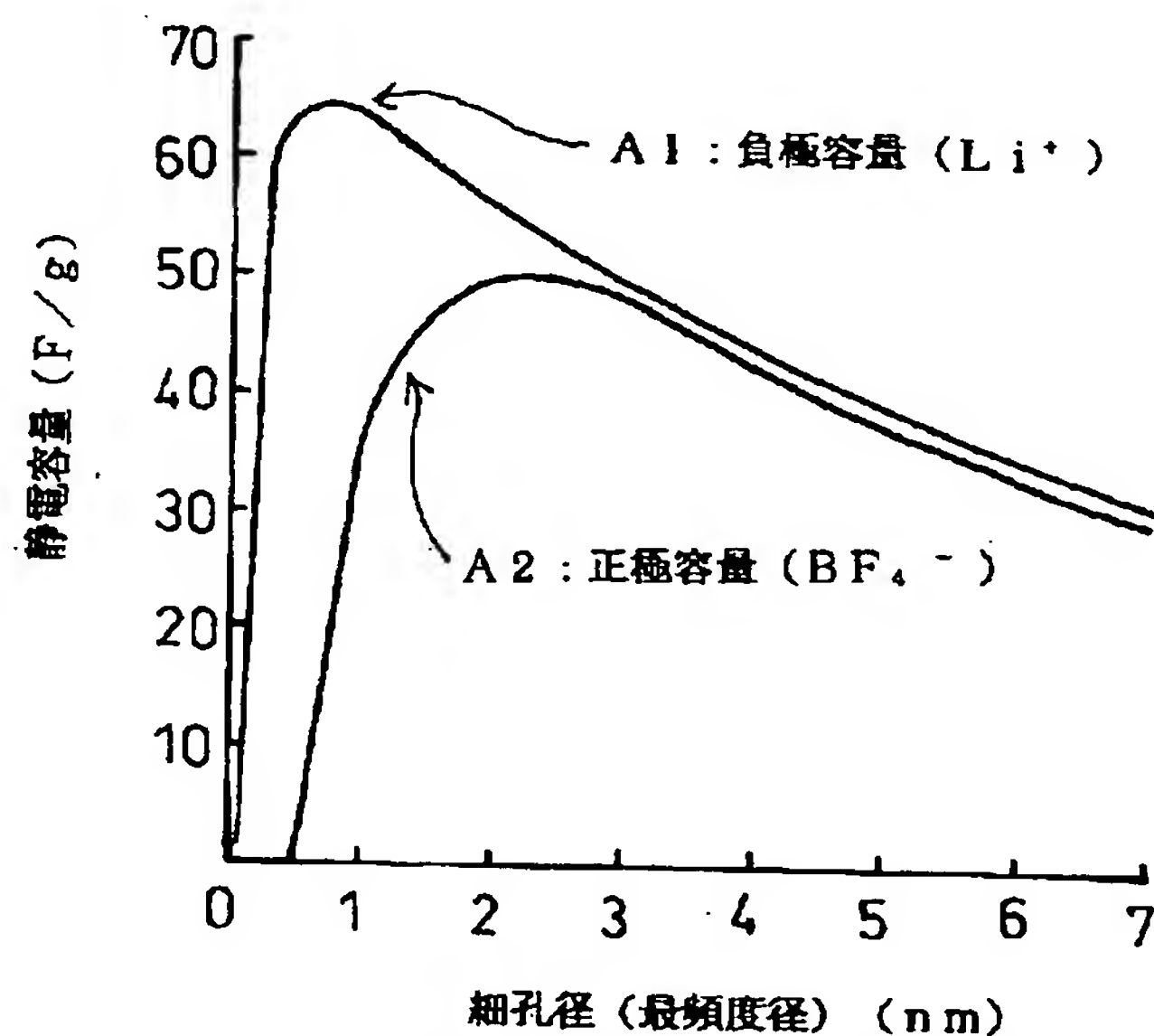
弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 電気容量の向上を図るのに有利な電気二重層キャパシタを提供すること。

【解決手段】 電気二重層キャパシタは、細孔を備えると共に陰イオンを吸着する正極の基材となる正極細孔保有部材と、細孔を備えると共に陽イオンを吸着する負極の基材となる負極細孔保有部材とを具備している。正極細孔保有部材の細孔の細孔径は、負極細孔保有部材の細孔の細孔径よりも相対的に大きくされている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】細孔を備えると共に陰イオンを引き寄せる正極の基材となる正極細孔保有部材と、細孔を備えると共に陽イオンを引き寄せる負極の基材となる負極細孔保有部材とを具備する電気二重層キャパシタにおいて、前記正極細孔保有部材の細孔の細孔径は、前記負極細孔保有部材の細孔の細孔径よりも相対的に大きくされていることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】請求項 1 において、電解質の陽イオンとして Li^+ を用い、前記正極細孔保有部材の細孔に係る細孔径の最頻度径は、1.5 nm 以上で 10 nm 以下の領域内に設定されており、前記負極細孔保有部材の細孔に係る細孔径の最頻度径は、 Li^+ の直径以上で 1.5 nm 以下の領域内に設定されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】細孔を備えると共に陰イオンを引き寄せる正極の基材となる正極細孔保有部材と、細孔を備えると共に陽イオンを引き寄せる負極の基材となる負極細孔保有部材とを具備する電気二重層キャパシタにおいて、前記正極細孔保有部材の細孔の細孔径は、前記負極細孔保有部材の細孔の細孔径よりも相対的に小さくされていることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は活性炭などの細孔保有部材で形成された電極に対して充電および放電を行う電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電気二重層キャパシタが開発されている。電気二重層キャパシタは、活性炭などの比表面積が大きな細孔保有部材に対して、物理的に電荷を蓄積して充電したり、電荷を放出して放電を行うものである。電気二重層キャパシタの概念図を図 3 (A) (B) に示す。図 3 (A) は充電時を示し、図 3 (B) は放電時を示す。図 3 (A) に示すように、電荷を蓄積する充電時には、正極 100 側の細孔保有部材の細孔 100 a の表面に陰イオンが引き寄せられるとともに、負極 200 側の細孔保有部材の細孔 200 a の表面に陽イオンが引き寄せられる。蓄積した電荷を放出する放電時には図 3 (B) に示すように正極 100 側の細孔保有部材の細孔 100 a の表面から陰イオンが脱離するとともに、負極 200 側の細孔保有部材の細孔 200 a の表面から陽イオンが脱離する。

【0003】電気二重層キャパシタは、大きな電気容量をもつとともに、充放電の繰り返しに対する安定性が高く、車両や電気機器に使用される給電源等の用途に広く使用されつつある。産業界においては、電気二重層キャパシタの電気容量を更に向上させることが要請されている。

【0004】そこで特開平 8-107047 号公報に

は、負極に用いる活性炭の比表面積が、正極に用いる活性炭の比表面積よりも小さく設定された電気二重層キャパシタが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記した公報技術によれば、負極に用いる活性炭の比表面積が、正極に用いる活性炭の比表面積よりも小さくされているものの、正極側の活性炭の細孔径と負極側の活性炭の細孔径との大小関係に着目したものではなく、電気二重層キャパシタの満足できる電気容量を確保するには必ずしも充分ではない。

【0006】本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであり、電気容量の向上を図るのに有利な電気二重層キャパシタを提供することを課題とするにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記した課題を達成すべく電気二重層キャパシタについて鋭意開発を進めている。そして本発明者は、負極に吸着される陽イオンや正極に吸着される陰イオンの直径の相違に着目し、陽イオンの直径や陰イオンの直径の大きさに応じて、負極や正極の細孔の細孔径の大きさを選択すれば、正極の単極静電容量や負極の単極静電容量をそれぞれ高めることができ、これにより電気二重層キャパシタの電気容量を一層高めるのに貢献できることを知見し、この知見に基づいて本発明の電気二重層キャパシタを完成した。

【0008】即ち第 1 発明に係る電気二重層キャパシタは、細孔を備えると共に陰イオンを引き寄せる正極の基材となる正極細孔保有部材と、細孔を備えると共に陽イオンを引き寄せる負極の基材となる負極細孔保有部材とを具備する電気二重層キャパシタにおいて、正極細孔保有部材の細孔の細孔径は、負極細孔保有部材の細孔の細孔径よりも相対的に大きくされていることを特徴とするものである。

【0009】第 2 発明に係る電気二重層キャパシタは、細孔を備えると共に陰イオンを引き寄せる正極の基材となる正極細孔保有部材と、細孔を備えると共に陽イオンを引き寄せる負極の基材となる負極細孔保有部材とを具備する電気二重層キャパシタにおいて、正極細孔保有部材の細孔の細孔径は、負極細孔保有部材の細孔の細孔径よりも相対的に小さくされていることを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に係る電気二重層キャパシタにおいて、代表的な正極細孔保有部材や負極細孔保有部材としては活性炭を採用することができる。活性炭は多数の細孔をもち、比表面積が大きいいため電荷の蓄積に適する。場合によっては、ゾルゲル法等で形成したセラミックス多孔質体を採用することもできる。

【0011】細孔保有部材としては活性炭を用いる場合

には、活性炭の他に、活性炭の導電性を補う導電化材、これらを結合するバインダを用いることができる。活性炭としては、粉末状、粒状でも良いし、繊維状でも良く、従ってヤシガラ活性炭、木質系活性炭、石炭系活性炭、樹脂を原料とする活性炭等の公知の活性炭から適宜選択することができる。活性炭の細孔径は、ガス賦活や薬品賦活による賦活処理で適宜調整することができる。賦活処理を行えば、活性炭の細孔に係る細孔径の目標値付近の頻度を高めることができる。

【0012】ガス賦活では、一般的に、水蒸気、二酸化炭素、酸素の少なくとも1種を含むガスと、活性炭となる炭化材とを加熱雰囲気において加熱炉内で接触させる。ガス賦活では、炭化材の未組織化部分が選択的に分解消費され、閉ざされていた微細な孔隙が開放される。ガス賦活の温度は目標細孔径、原料、ガス等に応じて適宜選択でき、例えば500～1200℃の範囲を選択できるが、この範囲に限定されるものではない。薬品賦活では、一般的に、塩化亜鉛水溶液などの賦活用薬品と原料とを加熱雰囲気において加熱炉内で接触させ、脱水または酸化反応により細孔を形成し、調整する。薬品賦活の温度は目標細孔径、原料、薬品等に応じて適宜選択でき、例えば300～800℃の範囲を選択できるが、この範囲に限定されるものではない。

【0013】前記した導電化材としてはカーボンブラック、金属粉末などを採用することができる。バインダとしてはメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシエチルセルロースなどを採用することができる。正極細孔保有部材の1グラムあたりの比表面積としては、電気二重層キャパシタの種類に応じて適宜選択できるが、窒素吸着によるBET法(Brunauer-Emmett-Teller)によれば、例えば、500～4000 m^2/g 、殊に1000～2500 m^2/g を採用できるが、これらに限定されるものではない。負極細孔保有部材の比表面積についても同様に設定することができる。

【0014】第1発明の電気二重層キャパシタにおいては、正極細孔保有部材の細孔の細孔径は、負極細孔保有部材の細孔の細孔径よりも相対的に大きくされている。この場合には、電解質を構成する陽イオンと陰イオンとを比較したとき、正極に吸着される陰イオンの径が、負極に吸着される陽イオンの径よりも相対的に大きい場合に適する。この場合には、相対的に大きい側の正極細孔部材の細孔に係る細孔径の最頻度径は、0.6～10nmの範囲内、特に1～4nmの範囲内に設定することができる。細孔径とは細孔の口径を意味する。

【0015】相対的に小さい側の負極細孔部材の細孔に係る細孔径の最頻度径は、0.1～10nmの範囲内、特に0.1～4nmの範囲内に設定することができる。但しこれらの範囲に限定されるものではない。細孔径は上記したBET法に基づいて求めることができる。電気

二重層キャパシタで用いる電解質としては、イオン直径が小さい Li^+ を陽イオンとする場合がある。このように電解質の陽イオンとして Li^+ を用いたときには、 Li^+ が引き寄せられる負極細孔保有部材の細孔に係る細孔径の最頻度径は、 Li^+ の直径(=0.1nm程度)以上で1.5nm以下の領域内に設定されており、正極細孔保有部材の細孔に係る細孔径の最頻度径は、1.5nm以上で10nm以下の領域内に設定されている構成を採用することができる。このようにすれば陽イオンが Li^+ であるとき、 Li^+ の直径に対応するのに有利となり、また陰イオンの直径に対応するのに有利となる。

【0016】第2発明に係る電気二重層キャパシタにおいて、正極細孔保有部材の細孔の細孔径は、負極細孔保有部材の細孔の細孔径よりも相対的に小さくされている。この場合には、電解質を構成する陽イオンと陰イオンとを比較したとき、陰イオンの径が陽イオンの径よりも相対的に小さい場合に適する。この場合には、相対的に小さい側の正極細孔部材の細孔に係る細孔径の最頻度径は、0.6～10nm、特に0.6～4nmの範囲内に設定することができる。相対的に大きい側の負極細孔部材の細孔に係る細孔径の最頻度径は、0.6～10nm、特に1～5nmの範囲内で、相対的に小さい側の正極細孔部材の細孔径よりも大きくなるように設定することができる。但しこれらの範囲に限定されるものではない。

【0017】ところで正極細孔保有部材や負極細孔保有部材の細孔径は、横軸に細孔径を取り、縦軸にその細孔径の頻度を取った頻度グラフを作成すると、頂部をもつ所定の山形または山脈形の頻度分布を描くものである。従って細孔径の頻度分布の形態から、正極細孔保有部材と負極細孔保有部材との間における細孔径の相対的な大小関係を判定することができる。判定しにくいときには、細孔径頻度分布において頻度が高い細孔径の領域を基準として、正極細孔保有部材と負極細孔保有部材との間における細孔径の相対的な大小関係を判定することができる。殊に、細孔径分布における最高頻度の細孔径領域を基準として相対的な大小関係を判定することができる。

【0018】本発明に係る電気二重層キャパシタにおいて、電解液としては溶媒に電解質を溶かしたものを採用できる。溶媒としては特に限定されず公知のものを採用することができ、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどを採用することができる。電解質としては特に限定されず公知のものを採用することができ、陽イオンと陰イオンとの塩をあげることができる。電解質としては、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$ 等があげられる。

【0019】この場合、陽イオンの直径と陰イオンの直

径との大小関係を比較すると、文献などに基づけば、 Li の陽イオン $<\text{BF}_4$ の陰イオン、 Li の陽イオン $<\text{PF}_6$ の陰イオン、 Li の陽イオン $<\text{ClO}_4$ の陰イオンの関係であり、また、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ の陽イオン $>\text{BF}_4$ の陰イオン、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ の陽イオン $>\text{BF}_4$ の陰イオン、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ の陽イオン $>\text{BF}_4$ の陰イオンの関係であると推察される。

【0020】なお文献などによれば、代表的なイオンの直径については、 Li の陽イオンは約0.1nm、 BF_4 の陰イオンは約0.23nm、 PF_6 の陰イオンは約0.25nm、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ の陽イオンは約0.34nm、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ の陽イオンは約0.28nmであると考えられている。

【0021】

【実施例】①試験

正極細孔保有部材の基材として活性炭（比表面積：約2000 m^2/g ）を用いる。この活性炭は所定の細孔分布となるように賦活処理されている。活性炭（約80重量部）と導電化材（カーボンブラック、約10重量部）とバインダ（メチルセルロース、約10重量部）と水を含むスラリー状の混合材料を形成した。この混合材料をドクターブレード法により集電体（アルミ箔：厚み20 μm ）に塗布し、乾燥して正極を作製した。

【0022】また負極細孔保有部材の基材として、正極用の活性炭とは異なる細孔径分布をもつように賦活処理された負極用の活性炭（比表面積：約2000 m^2/g ）を用い、同様に活性炭と導電化材（カーボンブラック、約10重量部）とバインダ（メチルセルロース、約10重量部）と水とを含むスラリー状の混合材料を形成した。この混合材料を集電体（アルミ箔：厚み20 μm ）に塗布し、乾燥して負極を作製した。

【0023】そして複数個の正極および負極を電解液やセパレータと共に組み込んで、テストピースである電気二重層キャパシタを形成した。電解液は、プロピレンカーボネート（PC）からなる溶媒に電解質を溶かしたものを、濃度は約1mol/リットルとした。電解質としては LiBF_4 を用いた。従って陽イオンは Li^+ であり、陰イオンは BF_4^- である。これらのイオンであれば、イオン直径が小さく、電気二重層キャパシタの静電容量を大きくするのに有利となる。なおイオン直径は $\text{Li}^+<\text{BF}_4^-$ の関係とされている。

【0024】さて活性炭の細孔径は所定の分布を呈する。そのため本試験においては、細孔径の最頻度領域が異なる複数種類の活性炭を用意し、その複数の活性炭を用いて正極をそれぞれ複数種類形成し、各正極について活性炭の細孔径（最頻度径）と単極静電容量との関係を求めた。同様に負極についても、最頻度領域の細孔径が異なる複数種類の活性炭を用意し、その複数の活性炭を用いて負極をそれぞれ複数種類形成し、各負極について活性炭の細孔径（最頻度径）と単極静電容量との関係を

求めた。これを図1に示す。

【0025】図1において横軸は活性炭の細孔径（最頻度径：単位nm）を示し、縦軸は単極静電容量（単位F/g）を示す。F/gとは、集電体を除いた電極1グラム重あたりの電気容量を意味する。図1において特性線A1は負極の静電容量特性を示す。特性線A2は正極の静電容量特性を示す。静電容量は定電流放電時の電圧変化より測定した。

【0026】図1の特性線A1に示すように、負極については、細孔径が0.1~3nmの領域内、特に0.1~1.5nmの領域内で単極静電容量が高かった。換言すれば、負極については、 Li^+ の直径（つまり0.1nm）以上で1.5nm以下の領域内で、単極静電容量が良好であった。また図1の特性線A2に示すように、正極については、細孔径が1.5~10nmの領域内で、特に1.8nm~4nmの領域内で、単極静電容量が良好であった。

【0027】図1に示す結果から理解できるように、正極の基材となる活性炭の細孔径、負極の基材となる活性炭の細孔径が、単極静電容量の大小に影響を与える。そして負極の静電容量を大きくするためには、負極用の活性炭に係る細孔径の高い頻度を示す径（一般的には最頻度径）を0.1~3nmの範囲内、殊に0.1~1.5nmの範囲内に設定することが好ましいことがわかる。

【0028】正極の静電容量を大きくするためには、正極に引き寄せられる陰イオンの直径を考慮すれば、正極用の活性炭に係る細孔径の高い頻度を示す径（一般的には最頻度径）を1.5~10nmの範囲内、1.5~5nmの範囲内、特に1.8~4nmの範囲内に設定することが好ましいことがわかる。

②形態1

形態1においては、正極細孔保有部材として活性炭を用い、活性炭と導電化材（カーボンブラック）とバインダ（メチルセルロース）と水とを含むスラリー状の混合材料を形成し、混合材料を集電体に塗布し、乾燥して正極を作製した。また負極細孔保有部材として、正極用の活性炭とは異なる細孔径分布をもつ負極用の活性炭を用い、同様に活性炭と導電化材（カーボンブラック）とバインダ（メチルセルロース）と水とを含むスラリー状の混合材料を形成し、この混合材料を集電体に塗布し、乾燥して負極を作製した。各活性炭は、細孔分布において目標細孔径付近で高頻度となるように賦活処理されている。

【0029】この形態1においては、電解液としては、プロピレンカーボネートの溶媒に電解質を溶かしたものを、濃度は約1mol/リットルとした。電解質を構成する陽イオンと陰イオンとを比較したとき、陰イオン（ BF_4^- ）の直径が陽イオン（ Li^+ ）の直径よりも相対的に大きい。

【0030】従って形態1においては、陰イオン (BF_4^-) を引き寄せる正極の基材となる活性炭の細孔に係る細孔径は相対的に大きくされており、陽イオン (Li^+) を引き寄せる負極の基材となる活性炭の細孔に係る細孔径は相対的に小さくされている。この形態1によれば、細孔径が相対的に大きい側の正極の基材となる活性炭においては、細孔に係る最頻度の細孔径は、1.5 nm～5 nmの範囲内に設定されている。また、細孔径が相対的に小さい側の負極の基材となる活性炭においては、細孔に係る最頻度の細孔径は、0.1 nm～1.5 nmの範囲内に設定されている。

【0031】充電時には、従来の電気二重層キャパシタと同様に、正極側の活性炭の細孔表面に陰イオンが引き寄せられるとともに、負極側の活性炭の細孔表面に陽イオンが引き寄せられる。これにより活性炭に電荷が蓄積される。放電時には蓄積した電荷が放出されると共に、電解質の陽イオンおよび陰イオンが負極側の細孔や正極側の細孔から脱離する。

【0032】なお電解質としては LiBF_4 に代えて LiPF_6 にしても良い。

③形態2

形態2においては、正極細孔保有部材の基材として活性炭を用い、活性炭と導電化材（カーボンブラック）とバインダ（メチルセルロース）と水とを含むスラリー状の混合材料を集電体に塗布し、乾燥して正極を作製した。また負極細孔保有部材の基材として、正極用の活性炭とは異なる細孔径分布をもつ負極用の活性炭を用い、同様に活性炭と導電化材（カーボンブラック）とバインダ（メチルセルロース）と水とを含むスラリー状の混合材料を集電体に塗布し、乾燥して負極を作製した。各活性炭は、細孔分布において目標細孔径付近で高頻度となるように賦活処理されている。

【0033】形態2においては、電解質としては (C_2H_5)₄ NBF_4 、(CH_3)₄ NBF_4 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ ₃ NBF_4 の少なくとも1種を用いている。形態2においては、電解質の基材となる陽イオンと陰イオンとを比較したとき、陰イオンの径が陽イオンの径よりも相対的に小さい。従って形態2においては、陰イオンを引き寄せる正極の基材となる活性炭の細孔の細孔径は相対的に小さく、陽イオンを引き寄せる負極の基材となる活性炭の細孔の細孔径は相対的に大きくされている。

【0034】具体的には形態2においては、相対的に小さい側の正極用の活性炭の細孔に係る最頻度の細孔径は、1.5～2.0 nmの範囲内に設定されている。また相対的に大きい側の負極用の活性炭の細孔に係る最頻度の細孔径は、2.0～3.0 nmの範囲内に設定されている。

④適用例

図2は適用例の概念図を示す。1sは正極用の集電体、1は正極、2sは負極用の集電体、2は負極、3は正極

1と負極2とを分離するセパレータ、4は電解質を含む電解液、5はこれらを密閉状態で収容するケースである。正極1及び負極2はそれぞれ多数枚積層されている。この電気二重層キャパシタの正極1及び負極2は、上記した形態1または形態2のいずれかで構成されている。なお本発明に係る電気二重層キャパシタは、図2に示す構造、形態に限られるものではないことは勿論である。

【0035】（その他）その他、本発明は上記し且つ図面に示した実施例のみに限定されるものではなく、例えば電解質としては上記したものに限定されず、必要に応じて適宜変更して実施できるものである。

（付記）上記した記載から次の技術的思想が把握できる。

【0036】・各請求項において、正極細孔保有部材および負極細孔保有部材は、細孔分布において所定の目標細孔径付近で細孔径が高頻度となるように賦活処理された活性炭であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

・各請求項において正極細孔保有部材および負極細孔保有部材の細孔径は、電解質を構成するイオンのうち吸引されるイオンの直径に応じて設定されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【0037】・請求項1において、電解質を構成する陽イオンと陰イオンとを比較したとき、陰イオン（例えば BF_4^- 、 PF_6^- ）の直径は相対的に大きく、陽イオン（例えば Li^+ ）の直径は相対的に小さい電解質を含む電解液を備えていることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

・請求項3において、電解質を構成する陽イオンと陰イオンとを比較したとき、陰イオンの直径（例えば BF_4^- 、 PF_6^- ）は相対的に小さく、陽イオンの直径（例えば (C_2H_5)₄ N 、(CH_3)₄ N 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ ₃ N などのイオン）は相対的に大きい電解質を含む電解液を備えていることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【0038】

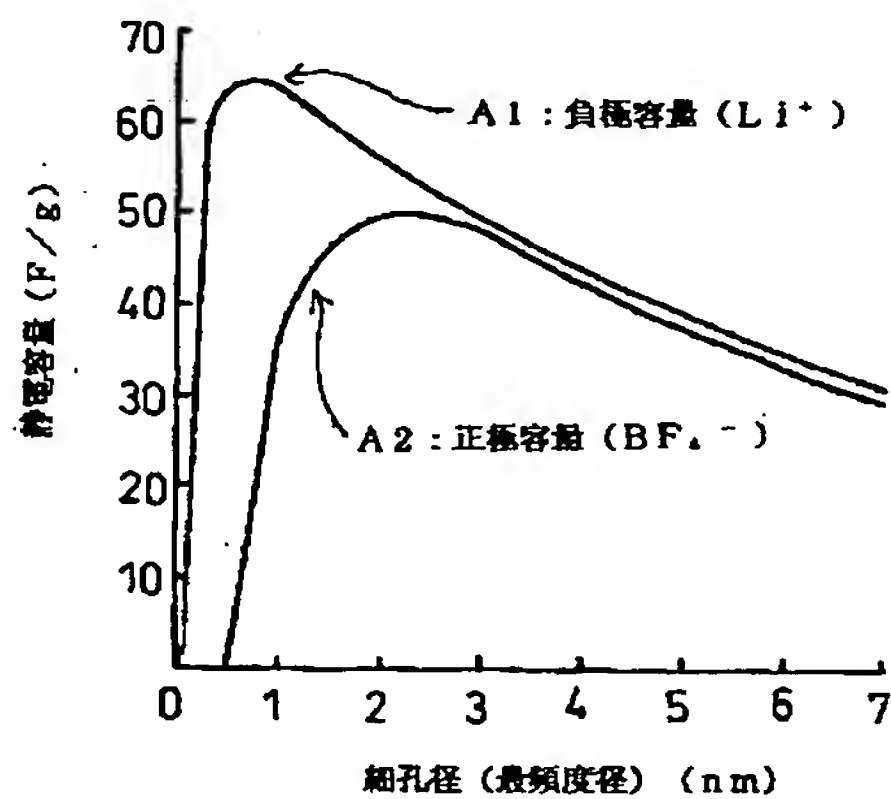
【発明の効果】第1発明に係る電気二重層キャパシタによれば、正極細孔保有部材の細孔の細孔径は、負極細孔保有部材の細孔の細孔径よりも相対的に大きくされている。そのため、電解質を構成する陽イオンと陰イオンとの径の相違に対応することができる。具体的には陽イオンの径が陰イオンよりも相対的に小さく、陰イオンの径が陽イオンよりも相対的に大きい場合に対応することができる。よって電気二重層キャパシタの電気容量を向上させるのに有利となる。従って同一の電気容量であれば、電気二重層キャパシタの小型化に有利となる。

【0039】第2発明に係る電気二重層キャパシタによれば、正極細孔保有部材の細孔の細孔径は、負極細孔保有部材の細孔の細孔径よりも相対的に小さくされている。そのため、電解質を構成する陽イオンと陰イオンと

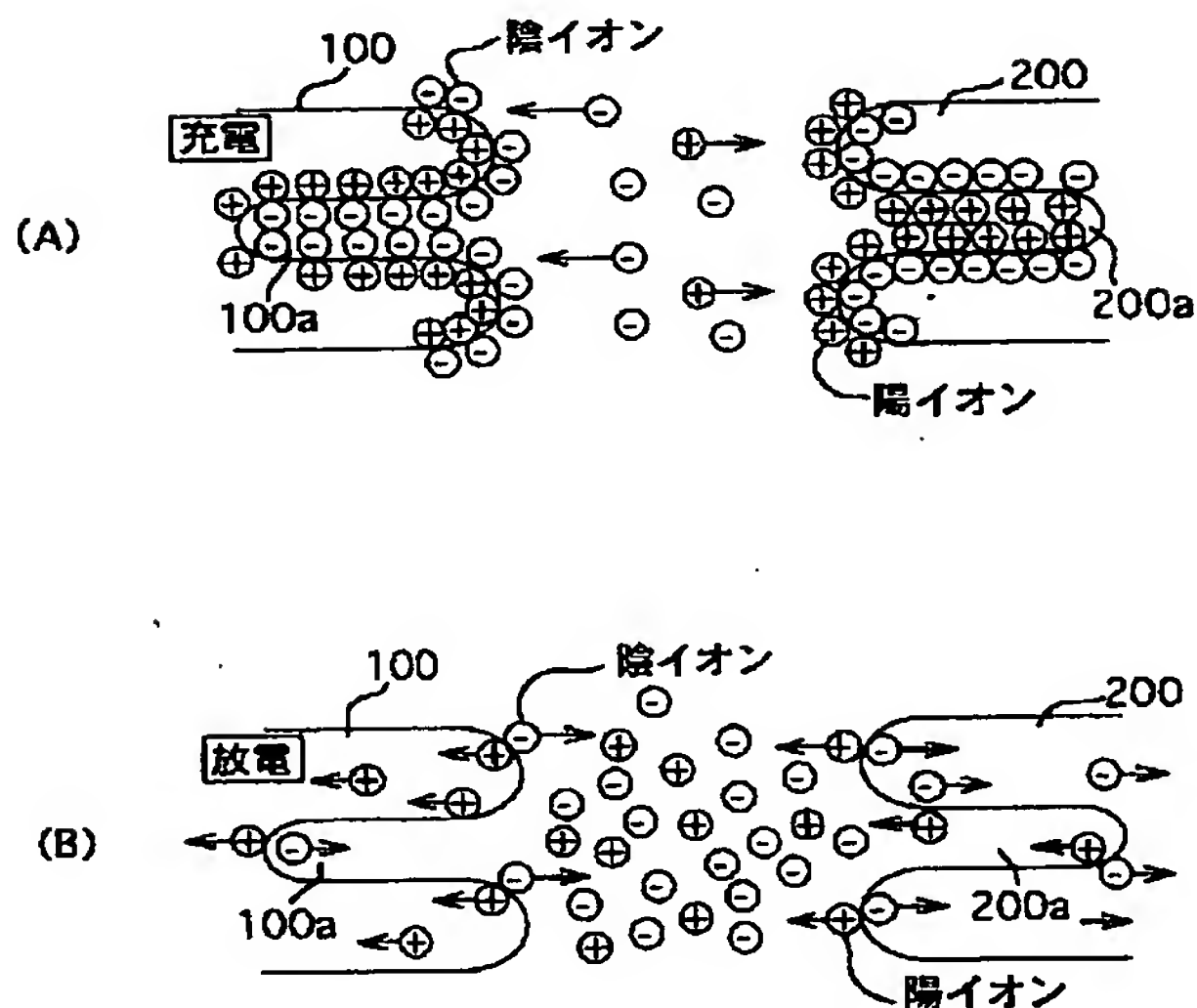
の径の相違に対応することができる。具体的には陰イオンの径が陽イオンよりも相対的に小さく、陽イオンの径が陰イオンよりも相対的に大きい場合に対応することができる。よって電気二重層キャパシタの電気容量を向上させるのに有利となる。従って同一の電気容量であれば、電気二重層キャパシタの小型化に有利となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図3】



* 【図1】細孔保有部材を構成する活性炭の細孔に係る細孔径と単極静電容量との関係を示すグラフである。

【図2】適用例に係る断面図である。

【図3】電気二重層キャパシタの概念図であり、(A)は充電時を示し、(B)は放電時を示す。

【符号の説明】

* 図中、1は正極、2は負極を示す。

【図2】

